

**Lamellar crystalline sodium silicate prodn. - from sand and soda, by dry process****Patent Number : EP-436835**

International patents classification : C01B-033/32

**\* Abstract :**

EP-436835 A Prodn. of lamellar sodium silicates,  $\text{Na}_2\text{SixO}_{2x+1}$  ( $x = 2-3$ ), comprises (i) fusing sand and soda in a  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratio of 2-3.5 at 1200-1400 deg. C; (ii) cooling and then grinding the resulting water glass lumps to below 2 mm particle size; (iii) treating the water glass particles for 10-120 mins. at 600-800 deg. C with mechanical agitation in an elongate reaction zone; and (iv) grinding the product to below 1 mm particle size. ADVANTAGE - The process has lower cost and uses simpler equipment than hydrothermal processes and the prod. has high crystallinity. (Dwg.0/0)

EP-436835 B A process for the preparation of a crystalline sodium silicate having a layer structure and the formula  $\text{Na}_2\text{SixO}_{2x+1}$ , in which x is between 2 and 3, comprising the steps of: (a) fusing sand and soda in a molar ratio of 2 to 3.5 at temperatures of 1200 to 1400 deg. C, (b) cooling the melt with the formation of pieces of water-glass, (c) grinding the pieces of water-glass to particle sizes of less than 2 mm, (d) treating the ground water-glass in an elongated reaction zone with mechanical circulation for 10 to 120 minutes at 600 to 800 deg. C, (e) grinding the material leaving the reaction zone to a particle fineness of less than 2 mm. (Dwg.0/0)

**US5183651** A Process for the prepn. of crystalline Na silicates having a layer structure and the formula  $\text{Na}_2\text{SixO}_{2x+1}$  in which x is 2-3 consists of a) fusing sand and soda in a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  of 2 to 3.5 at temp. of 1200 - 1400 deg. C with the resultant formation, after cooling the melt, of a lumpy water glass; b) grinding the lumpy water glass to a particle size of less than 2 mm; c) treating the ground water glass at temperatures of 600 - 800 deg. C for 10 - 120 mins. in an elongated reaction zone with mechanical circulation; and d) grinding the material leaving the reaction zone to a particle fineness of less than 1 mm

US5183651 A Process for the prepn. of crystalline Na silicates having a layer structure and the formula  $\text{Na}_2\text{SixO}_{2x+1}$  in which x is 2-3 consists of a) fusing sand and soda in a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  of 2 to 3.5 at temp. of 1200 - 1400 deg. C with the resultant formation, after cooling the melt, of a lumpy water glass; b) grinding the lumpy water glass to a particle size of less than 2 mm; c) treating the ground water glass at temperatures of 600 - 800 deg. C for 10 - 120 mins. in an elongated reaction zone with mechanical circulation; and d) grinding the material leaving the reaction zone to a particle fineness of less than 1 mm

**\* Publication data :**

Patent Family : EP-436835 A 19910717 DW1991-29 3p \* AP:  
1990EP-0123277 19901205 DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT  
LI LU NL SE  
DE4000705 A 19910718 DW1991-30 AP: 1990DE-4000705  
19900112  
NO9100136 A 19910715 DW1991-37  
CA2032670 A 19910713 DW1991-38  
FI9100140 A 19910713 DW1991-39  
PT-96450 A 19911015 DW1991-46  
BR9100075 A 19911022 DW1991-47  
JP04214024 A 19920805 DW1992-38 C01B-033/32 3p AP:  
1991JP-0001595 19910110  
US5183651 A 19930202 DW1993-08 C01B-033/32 AP:  
1990US-0635933 19901228  
EP-436835 A3 19920422 DW1993-29 3p AP: 1990EP-0123277  
19901205  
JP94072008 B2 19940914 DW1994-35 C01B-033/32 FD: Based  
on JP4214024 AP: 1991JP-0001595 19910110  
RU2013371 C1 19940530 DW1995-06 C01B-033/32 3p AP:  
1991SU-4894209 19910111  
EP-436835 B1 19950419 DW1995-20 C01B-033/32 Ger 4p AP:  
1990EP-0123277 19901205 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB  
GR IT LI LU NL SE  
DE59008937 G 19950524 DW1995-26 C01B-033/32 FD: Based  
on EP-436835 AP: 1990DE-5008937 19901205; 1990EP-0123277  
19901205  
ES2072958 T3 19950801 DW1995-37 C01B-033/32 FD: Based  
on EP-436835 AP: 1990EP-0123277 19901205  
KR-151733 B1 19981015 DW2000-25 C01B-033/32 AP:  
1991KR-0000233 19910110  
Priority n° : 1990DE-4000705 19900112  
Covered countries : 23  
Publications count : 16  
Cited patents : DE3718350 (Cat. A); EP-293640 (Cat. A); EP--  
56094 (Cat. A); NoSR.Pub; 1.Jnl.Ref; 01Jnl.Ref

**\* Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (FARH) HOECHST AG  
Inventor(s) : GRADL R; KOTZIAN M; SCHIMMEL G

**\* Accession codes :**

Accession N° : 1991-209554 [29]  
Sec. Acc. n° CPI : C1991-090873

**\* Derwent codes :**

Manual code : CPI: E31-P05B L02-B L02-  
G12  
Derwent Classes : E34 L02  
Compound Numbers : 9129-A5801-P

**\* Update codes :**

Basic update code : 1991-29  
Equiv. update code : 1991-30; 1991-37;  
1991-38; 1991-39; 1991-46; 1991-47; 1992-  
38; 1993-08; 1993-29; 1994-35; 1995-06;  
1995-20; 1995-26; 1995-37; 2000-25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 436 835 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **19.04.95**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C01B 33/32**

21 Anmeldenummer: **90123277.7**

22 Anmeldetag: **05.12.90**

54 Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten.

30 Priorität: **12.01.90 DE 4000705**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.07.91 Patentblatt 91/29**

49 Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**19.04.95 Patentblatt 95/16**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

56 Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 056 094**  
**EP-A- 0 293 640**

**GLASTECHNISCHE BERICHTE, 37. Jahrgang,  
Heft 4, April 1964, Seiten 194-200, Frankfurt,  
DE; A. WILLGALLIS et al.: "Zur Polymorphie  
des Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>"**

73 Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELL-  
SCHAFT**

**D-65926 Frankfurt (DE)**

72 Erfinder: **Schimmel, Günther, Dr.**  
**Ehrenstrasse 16**  
**D-5042 Erfstadt (DE)**

Erfinder: **Kotzian, Michael, Dr.**  
**Sanddornweg 2**  
**D-5042 Erfstadt (DE)**

Erfinder: **Gradl, Reinhard, Dr.**  
**Helmbacher Weg 27**  
**D-5042 Erfstadt (DE)**

**EP 0 436 835 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit Schichtstruktur der Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ , wobei x zwischen 2 und 3 liegt.

Aus der DE-A-37 18 350 ist bekannt, kristalline wasserfreie Natriumsilikate mit Schichtstruktur und einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  von (1,9 bis 3,5) : 1 dadurch zu gewinnen, daß man Wasserglaslösungen mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 65 Gewichts-% in einer Sprühtrocknungszone unter Bildung eines wasserhaltigen amorphen Natriumsilikats behandelt, wobei das aus der Sprühtrocknungszone abströmende Abgas mindestens 140 °C heiß ist. Das wasserhaltige amorphe Natriumsilikat tempert man in einer Glühzone bei 500 bis 800 °C 1 bis 60 Minuten lang in Gegenwart von mindestens 10 Gewichts-% eines Rückgutes, welches durch mechanische Zerkleinerung von vorher aus der Glühzone ausgetragenen kristallinem Natriumsilikat erhalten wurde.

Nachteilig ist bei dem bekannten Verfahren, daß es energie- und investitionsaufwendig ist. So werden dabei hydrothermal hergestellte Wasserglaslösungen in zwei Schritten wieder vom Wasser befreit, wobei für den ersten Schritt, nämlich die Überführung der Wasserglaslösungen in Feststoffe, eine Sprühtrocknungseinrichtung erforderlich ist.

Aus der EP-A-56 094 ist ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten durch Erhitzen von Natriumcarbonat und Quarz auf erhöhte Temperaturen bekannt. Dabei werden Natriumcarbonat und Quarzpulver intensiv miteinander gemischt, die Mischung geschmolzen, die Schmelze in kurzer Zeit abgekühlt und die erstarrte Masse vier bis neun Stunden bei Temperaturen zwischen 400 und 860 °C getempert. Nach dem Tempern wird das erhaltene Natriumsilikat vermahlen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit Schichtstruktur anzugeben, welches mit geringem Energieaufwand und mit einfachen Apparaten durchführbar ist.

Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man Sand und Soda in einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 2 bis 3,5 bei Temperaturen von 1200 bis 1400 °C aufschmilzt; daß man nach dem Erkalten der Schmelze anfallendes stückiges Wasserglas auf Korngrößen von weniger als 2 mm aufmahlt; daß man das aufgemahlene Wasserglas in einer langgestreckten Reaktionszone unter mechanischer Umwälzung 10 bis 120 Minuten bei Temperaturen von 600 bis 800 °C behandelt; und daß man das die Reaktionszone verlassende Material auf eine Kornfeinheit von weniger als 1 mm aufmahlt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß man

a) dem aufgemahlenem Wasserglas 2 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf die Menge des die Reaktionszone verlassenden Materials, Reaktionsprodukt mit einer Kornfeinheit von weniger als 1 mm hinzufügt,

b) das aufgemahlene Wasserglas in der Reaktionszone 45 bis 90 Minuten behandelt,

c) das aufgemahlene Wasserglas in der Reaktionszone bei Temperaturen von 700 bis 760 °C behandelt.

Das erfindungsgemäß durch Schmelzen von Sand und Soda im Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  von 2 bis 3,5 anfallende Wasserglas liegt nach dem Erkalten der Schmelze in Stücken von etwa 5 cm Kantenlänge vor. Dieses Wasserglas ist röntgenamorph und unter normalen Bedingungen nur sehr langsam in Wasser löslich.

Gemäß der Erfindung wird das röntgenamorphe Wasserglas dadurch quantitativ in kristallines Natriumsilikat überführt, daß es feingemahlen unter mechanischer Bewegung thermisch behandelt wird, wodurch die äußere, bereits kristallisierte Schale eines jeden Kornes abgeschlagen wird und die benötigte Wärme mit hinreichender Geschwindigkeit in jedes Korn unter Fortführung der Kristallisation eindringen kann.

Das erfindungsgemäße Hinzufügen von feingemahlenem Reaktionsprodukt (Rückgut) zu dem aufgemahlenem Wasserglas in die Reaktionszone bewirkt eine Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit und verhindert ein Verbacken des aufgemahlenen Wasserglases während der Temperaturbehandlung.

Die Aufmahlung des stückigen Wasserglases erfolgt vorteilhafterweise mit einer robusten, langsam laufenden Schlägermühle, beispielsweise einer Hammermühle mit Siebeinsatz. Die Feinmahlung des Reaktionsproduktes kann mit Hilfe einer Schwingmühle, einer Kugelmühle oder einer Luftstrahlmühle durchgeführt werden.

### Beispiel 1

121 kg Sand (99 %  $\text{SiO}_2$ ) und 106 kg Soda (Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  = 2) wurden in einem Wannenofen aufgeschmolzen und die Wasserglasschmelze bei 1300 °C in flache Metallformen vergossen. Die erkaltete Schmelze zerbarst in Stücke von etwa 5 cm Kantenlänge. Die Stücke wurden in einer mit 2100 Upm laufenden Hammermühle auf Korngrößen unter 2 mm aufgemahlen und in einem rotierenden Drehrohrföfen bei ca. 750 °C behandelt, wobei sich schwache Verklebungen an der Ofenwand ausbildeten. Schließlich wurde das aus dem Drehrohrföfen austretende Material auf eine

Kornfeinheit von weniger als 1 mm aufgemahlen.

Röntgenographisch wurde ermittelt, daß das Material überwiegend aus  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bestand und wenig  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  enthielt.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, daß dem aufgemahlenen Wasserglas beim Eintritt in den Drehrohrofen 20 kg Rückgut (11 Gewichts-%) mit einer Kornfeinheit von weniger als 1 mm hinzugefügt wurden. Dadurch kam es an der Innenwandung des Drehrohrofens zu keinerlei Anbackungen.

Das resultierende Material bestand ebenfalls überwiegend aus  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und enthielt wenig  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ; es wies aber eine höhere Kristallinität als das nach Beispiel 1 erhaltene Material auf.

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit den Abänderungen wiederholt, daß 192 kg Sand mit 106 kg Soda (Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$ ) aufgeschmolzen wurden und daß die Behandlung im Drehrohrofen bei 710 °C erfolgte.

Röntgenographisch wurde ermittelt, daß das Material weitgehend aus  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  mit geringen Anteilen  $\text{SiO}_2$  bestand.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kristallinen Natriumsilikaten mit Schichtstruktur der Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ , wobei x zwischen 2 und 3 liegt, umfassend die Schritte:

- a) Aufschmelzen von Sand und Soda in einem Molverhältnis von 2 bis 3,5 bei Temperaturen von 1200 bis 1400 °C,
- b) Abkühlen der Schmelze unter Bildung von stückigem Wasserglas,
- c) Aufmahlen des stückigen Wasserglases auf Teilchengrößen von weniger als 2 mm,
- d) Behandeln des gemahlenen Wasserglases in einer langgestreckten Reaktionszone unter mechanischer Umwälzung während 10 bis 120 Minuten bei 600 bis 800 °C,
- e) Mahlen des die Reaktionszone verlassenden Materials auf eine Kornfeinheit von weniger als 1 mm.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem aufgemahlenem Wasserglas 2 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf die Menge des die Reaktionszone verlassenden Materials, Reaktionsprodukt mit einer Kornfeinheit von weniger als 1 mm hinzufügt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das aufgemahlene Wasserglas in der Reaktionszone 45 bis 90 Minuten behandelt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das aufgemahlene Wasserglas in der Reaktionszone bei Temperaturen von 700 bis 760 °C behandelt.

#### Claims

1. A process for the preparation of a crystalline sodium silicate having a layer structure and the formula  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ , in which x is between 2 and 3, comprising the steps of:

- a) fusing sand and soda in a molar ratio of 2 to 3.5 at temperatures of 1200 to 1400 °C,
- b) cooling the melt with the formation of pieces of water-glass,
- c) grinding the pieces of water-glass to particle sizes of less than 2 mm,
- d) treating the ground water-glass in an elongated reaction zone with mechanical circulation for 10 to 120 minutes at 600 to 800 °C,
- e) grinding the material leaving the reaction zone to a particle fineness of less than 1 mm.

2. The process as claimed in claim 1, wherein 2 to 30 % by weight, based on the amount of material leaving the reaction zone, of reaction product having a particle fineness of less than 1 mm is added to the ground water-glass.

3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the ground water-glass is treated in the reaction zone for 45 to 90 minutes.

4. The process as claimed in at least one of claims 1 to 3, wherein the ground water-glass is treated in the reaction zone at temperatures of 700 to 760 °C.

#### Revendications

1. Procédé de préparation de silicates de sodium cristallins à structure feuilletée de formule  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ , x étant compris entre 2 et 3, qui comprend les étapes:

- a) fondre du sable et du carbonate de sodium en proportion molaire de 2 à 3,5 à des températures de 1 200 à 1 400 °C,
- b) refroidir la masse fondue en formant du silicate de sodium en morceaux,

c) broyer le silicate en morceaux à des granulométries inférieures à 2 mm,

d) traiter le silicate de sodium broyé dans une zone de réaction allongée sous mélange mécanique pendant 10 à 120 min entre 600 et 800 °C,

e) broyer le matériau sortant de la zone de réaction à une finesse inférieure à 1 mm.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute au silicate de sodium broyé 2 à 30 % en poids, rapporté à la quantité du matériau quittant la zone de réaction, de produit de réaction ayant une finesse inférieure à 1 mm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on traite le silicate de sodium broyé dans la zone de réaction pendant 45 à 90 min.
4. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on traite le silicate de sodium broyé dans la zone de réaction à des températures comprises entre 700 et 760 °C.

30

35

40

45

50

55